

5110100000
 Ver. ind. Eigentum
 30 AUG. 1940



AUSGEGEBEN AM
 12. APRIL 1940

REICHSPATENTAMT
 PATENTSCHRIFT

Nr 689 600

KLASSE 12o GRUPPE 27

D 69407 IV c/12 o

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges. in Rodleben, Post Dessau-Roßlau*)

Verfahren zur Kondensation von Kohlenwasserstoffen, die eine olefinische Doppelbindung im Molekül enthalten, mit aromatischen oder gemischt aromatisch-alicyclischen Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. Dezember 1934 ab
 Patenterteilung bekanntgemacht am 14. März 1940

Es ist bereits bekannt, Olefine und Cyclo-
 olefine mittels Katalysatoren mit aroma-
 tischen Kohlenwasserstoffen oder Phenolen
 zu kondensieren. Als Kondensationsmittel
 5 wurden hierbei in erster Linie Schwefelsäure
 bzw. Mischungen von Schwefelsäure mit Eis-
 essig, Salzsäure, Zinkchlorid, Aluminium-
 chlorid oder Oberflächenkatalysatoren, wie
 Bleicherden u. a. m., gebraucht.
 10 Es wurde nun gefunden, daß man vor-
 erwärmte Kondensationen in viel vorteil-
 hafterer Weise ausführen kann, wenn man
 als Katalysator wasserhaltige Überchlor-
 säure verwendet. Die Reaktionen verlaufen
 15 nicht nur wesentlich glatter und rascher, son-
 dern vielfach auch bei niedrigeren Tempera-
 turen, wodurch störende Nebenreaktionen
 weitgehend ausgeschaltet werden. Gegenüber
 der als Kondensationsmittel in sehr vielen
 20 Fällen angewendeten Schwefelsäure bietet die
 Überchlorsäure insbesondere noch den Vor-
 teil, daß Nebenreaktionen und damit Material-
 verluste, die auf der sulfonierenden Wirkung
 der Schwefelsäure beruhen, ausgeschlossen
 25 sind.

Die für einen genügend raschen Ablauf der
 Kondensationsreaktionen erforderliche Menge

Überchlorsäure ist sehr gering. Überdies kann
 man diese geringe Menge nach erfolgter
 Kondensation meistens praktisch vollständig
 30 mechanisch aus der Reaktionsmischung ab-
 trennen und für weitere Kondensationen
 wieder verwenden, so daß der tatsächliche
 Katalysatorverbrauch äußerst gering ist.

Die Konzentration der Überchlorsäure kann
 35 in weiten Grenzen schwanken, indem manche
 Kondensationen bereits durch eine 20- bis
 25%ige wäßrige Säure genügend schnell kataly-
 siert werden, während man in anderen
 Fällen zweckmäßig mit einer 60- bis 70%igen
 40 Überchlorsäure arbeitet. Mit Vorteil kann
 man auch wasserhaltige Mischungen von
 Überchlorsäure mit Schwefelsäure, Essigsäure
 oder Phosphorsäure als Katalysatoren ver-
 wenden.

Die Reaktionstemperaturen bewegen sich
 von einigen Graden unter Null bis etwa zur
 Temperatur des siedenden Wasserbades, je
 nach der Reaktionsfähigkeit der verwendeten
 45 Komponenten.

Von olefinischen Kohlenwasserstoffen, die
 für das vorliegende Verfahren geeignet sind,
 seien beispielsweise genannt: Die eigentlichen
 Olefine von Äthylen bis zu den hochmoleku-
 50

*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Erik Schirm in Dessau.

laren Homologen desselben, wie z. B. Ceten, Octadecen, Eikosen, Dokosen u. dgl., ferner Cycloolefine, wie Cyclopenten, Cyclohexen und seine Homologen, Pinen, Camphen, Octahydronaphthaline usw., weiterhin olefinische Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, wie Styrol, Stilben, und cycloolefinisch-aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Dihydronaphthalin.

Als aromatische Komponenten für das vorliegende Kondensationsverfahren seien beispielsweise angeführt: Benzolkohlenwasserstoffe, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Tetrahydronaphthalin, Octahydroanthracen, Chlorbenzol, 1-Chlornaphthalin, Phenol und seine Homologen und Substitutionsprodukte, wie die Chlor- und Nitrophenole und -kresole, 1- und 2-Naphthol, o- und p-Oxydiphenyl, p, p'-Dioxydiphenylmethan, die Phenol- und Naphtholäther, die Dioxy- und Trioxybenzole und ihre Äther, Diphenylenoxyd u. dgl.

Man hat bereits vorgeschlagen, Kernalkylierungen von Phenolen und Phenoläthern mit Hilfe von Alkoholen in Gegenwart von konzentrierter Überchlorsäure auszuführen. Diesem Verfahren haften jedoch verschiedene technische Nachteile an. So werden einmal Alkohole statt Olefine verwendet, die sehr häufig das Vorprodukt für Alkohole sind (vgl. die Bildung von Alkoholen aus Krackgasen), sodann verhältnismäßig große Mengen an konzentrierter Überchlorsäure benötigt, weil die Anlagerung der Alkohole an Phenole oder Phenoläther unter Wasserabspaltung verläuft und damit das wirksame Agens verdünnt und in seiner Wirksamkeit herabgesetzt wird. Durch die vorliegende Erfindung wird dagegen erstmalig offenbart, daß ganz allgemein mit Hilfe von Überchlorsäure alle Olefine sich mit aromatischen oder gemischt aromatisch-allycyclichen Kohlenwasserstoffen, deren Homologen oder Substitutionsprodukten kondensieren lassen, wobei wesentlich geringere Mengen an Überchlorsäure erforderlich sind als bei dem bekannten Verfahren, und weiterhin auch verdünnte wäßrige Lösungen von Überchlorsäure wirksam sind. Schließlich weist das beanspruchte Verfahren noch den Vorteil auf, daß der angewandte Katalysator unverdünnt zurückgewonnen und somit für die folgenden Ansätze unmittelbar und ohne weitere Konzentrierung wieder verwendet werden kann.

Die erfindungsgemäß hergestellten Kondensationsprodukte können je nach ihren besonderen Eigenschaften in der Technik direkt oder in Form von Umwandlungsprodukten bei der Herstellung von Weichmachungsmitteln, Kunstharzen, Desinfektionsmitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Textilhilfsmitteln u. dgl. verwendet werden.

Beispiel 1.

92 Teile Toluol und 15 Teile 70%ige Überchlorsäure werden auf 95 bis 100° erhitzt, und es werden in diese Mischung unter lebhaftem Rühren etwa 23 Teile Isobutylen eingeleitet. Verwendet man statt reinen Isobutylens das Gasgemisch, welches man durch Behandlung von Isobutylalkohol mit wasserabspaltenden Mitteln, wie Zinkchlorid oder Phosphorsäure, erhält, so wird das Isobutylen von der Reaktionsmischung absorbiert, während das symmetrische Dimethyläthylen (Pseudobutylen) entweicht. Man kühlt ab, trennt die sich vollständig abscheidende Überchlorsäure ab (dieselbe kann für einen neuen Ansatz wieder verwendet werden), wäscht die Toluollösung mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung und schließlich wieder mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknet die Toluollösung und unterwirft sie der fraktionierten Destillation unter Atmosphärendruck. Nach einem hauptsächlich aus Toluol bestehenden Vorlauf erhält man als Hauptfraktion, von 182 bis 205° siedend, 45 Teile Tertiärbutyltoluol (74% der Theorie, bezogen auf das absorbierte Isobutylen) und einen Nachlauf von etwa 5,5 Teilen, der bis 245° siedet und hauptsächlich aus Ditertiärbutyltoluol besteht (13% der Theorie).

Beispiel 2

264 Teile Tetrahydronaphthalin, 136 Teile Octahydronaphthalin (aus 2-Dekalol durch Behandlung mit wasserabspaltenden Mitteln dargestellt) und 30 Teile 70%ige Überchlorsäure werden 8 Stunden bei 90 bis 100° lebhaft gerührt. Nach der Abtrennung der sich auch hier vollständig abscheidenden Überchlorsäure wird die Ölschicht neutral gewaschen und unter vermindertem Druck fraktioniert. Als Hauptprodukt der Reaktion wird ein unter 10 mm Hg-Druck bei 222 bis 227° siedendes Dekahydronaphthyltetrahydronaphthalin gewonnen, während als Destillationsrückstand ein klares, springhartes Harz hinterbleibt.

Beispiel 3

128 Teile Naphthalin und 20 Teile 70%ige Überchlorsäure werden in einem mit stark wirkendem Rückflußkühler und Rührwerk versehenen Gefäß auf 100 bis 110° erhitzt, worauf unter kräftigem Rühren 35 Teile Trimethyläthylen mit solcher Geschwindigkeit zutropft werden, daß die jeweils zugesetzte Menge nahezu verbraucht wird. Man rührt so lange nach, bis sich kein unverändertes Trimethyläthylen mehr im Kühler kondensiert, läßt die Überchlorsäure sich absetzen, zieht sie heiß ab und wäscht das Öl in der Wärme

mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser, trocknet es und destilliert. Zuerst geht unverändertes Naphthalin über, dann folgt bei 290 bis 300° das als Hauptprodukt entstandene Tertiäramylnaphthalin, das auch in der Kälte flüssig bleibt. Ein geringer höher siedender Rückstand, welcher zurückbleibt, besteht wahrscheinlich aus Diamylnaphthalin.

Beispiel 4

62,7 Teile Phenol werden in 90 Teilen Dekahydronaphthalin gelöst. Nach Zusatz von 15 Teilen 70%iger Überchlorsäure wird die Mischung auf 60° erwärmt, und es werden unter kräftigem Rühren 164 Teile Cyclohexen allmählich bei 60 bis 70° hinzugefügt, wobei

I. 113 bis 190° = 16 Teile, hauptsächlich Cyclohexylphenole,
 II. 190 - 230° = 58 - - Dicyclohexylphenole,
 III. 230 - 282° = 90 - - Tricyclohexylphenole,
 Rückstand = 26 - braunes, springhartes Harz.

Gesamtausbeute = 190 Teile.

Die Fraktion II ist dickflüssig, die Fraktion III ein zähes, gelbes Harz.

Verringert man im vorliegenden Beispiel die Menge des Cyclohexens, so verschiebt sich die Ausbeute zugunsten der Mono- und Dicyclohexylphenole. Bei Anwendung von nur 1 Mol Cyclohexen auf 2 Mole Phenol erhält man fast ausschließlich ein Gemisch der beiden isomeren Monocyclohexylphenole.

Beispiel 5

108 Teile o-Kresol und 16 Teile 70%ige Überchlorsäure werden auf 80° erwärmt, worauf unter kräftigem Rühren 112 Teile Octen (durch Destillation von n-Octylalkohol mit 89%iger Phosphorsäure dargestellt) in etwa 1½ Stunden bei 80 bis 90° zugegeben werden. Die Kondensation ist mit deutlicher Wärmeentwicklung verbunden. Man erwärmt unter ständigem Rühren anschließend 4 Stunden auf 100°, kühlt ab, verdünnt zur Verringerung der Viskosität des Reaktionsgemisches mit etwa 40 Teilen Benzol, trennt die quantitativ abgeschiedene Überchlorsäure ab und arbeitet die benzolische Lösung, wie in Beispiel 4 angegeben, auf. Bei der Destilla-

I. 91 bis 120° = 81,3 Teile, hellgelb, flüssig,
 II. 120 - 134° = 58,2 - dunkelgelb, flüssig,
 Rückstand = 9,5 - braun, dickflüssig.

Gesamtausbeute = 149,0 Teile = 95,5 % der Theorie (= 156 Teile).

Fraktion I besteht aus einem Gemisch von m-Kresol mit isomeren Isopropyl-m-kresolen, aus welchem die letztgenannten Kondensationsprodukte durch sorgfältige fraktionierte Destillation abgetrennt werden können.

sich die Mischung rotviolett färbt und, besonders im Anfang, Wärmeentwicklung zu beobachten ist. Nach vollendetem Zusatz des Cyclohexens wird die Temperatur bis 85° gesteigert und hier einige Stunden gehalten, worauf man abkühlt, die restlos sich abscheidende Überchlorsäure abtrennt, das Öl zur Erleichterung des Waschens mit 90 Teilen Benzol verdünnt, mit 10%iger Kochsalzlösung bis zur kongoneutralen Reaktion wäscht und trocknet. Man destilliert hierauf das Benzol unter gewöhnlichem Druck ab und fraktioniert dann unter vermindertem Druck. Nach einem aus Dekahydronaphthalin bestehenden Vorlauf erhält man bei der Fraktionierung unter 10 mm Hg-Druck folgende Fraktionen:

tion unter 10 mm erhält man nach geringem Vorlauf von Kresol (34 Teile) ein bei 157 bis 220° siedendes öliges Destillat, das im wesentlichen aus den verschiedenen isomeren Sekundäroctyl-o-kresolen besteht. Die Ausbeute beträgt 178 Teile = 81 % der Theorie.

Beispiel 6

In ein kräftig gerührtes Gemisch von 108 Teilen m-Kresol und 16 Teilen 70%iger Überchlorsäure wird bei Raumtemperatur gasförmiges Propylen eingeleitet, wobei das Gas unter Selbsterwärmung der Reaktionsmischung lebhaft absorbiert wird. Die anfangs inhomogene Mischung wird nach kurzer Zeit homogen und klar. Wenn die Wärmeentwicklung nachläßt, erwärmt man bis auf 75° und setzt das Einleiten des Propylens fort, bis 48 Teile aufgenommen sind, was in etwa 4 bis 5 Stunden erreicht werden soll. Gegen Ende der Operation scheidet sich der größere Teil der Überchlorsäure wieder ab. Man verdünnt mit 50 Teilen Benzol, trennt von der Säureschicht und arbeitet gemäß Beispiel 4 auf. Die Destillation unter 11 mm Hg-Druck ergibt folgende Fraktionen:

Fraktion II besteht fast ausschließlich aus einem Gemisch isomerer Isopropyl-m-kresole, während der Destillationsrückstand vermutlich im wesentlichen Diisopropyl-m-kresole enthält. Ersetzt man in diesem Beispiel das

Propylen durch die äquivalente Menge Äthylen, so erhält man die entsprechenden äthylierten m-Kresole.

Beispiel 7

128,5 Teile p-Chlorphenol werden unter gelindem Erwärmen in 250 Teilen Dekahydronaphthalin gelöst; es werden 20 Teile 70%ige Überchlorsäure hinzugefügt und nach Erwärmen der Mischung auf 60° 84 Teile Dodecen (hergestellt durch Destillation von n-Dodecylalkohol mit wasserfreiem Zinkchlorid) unter lebhaftem Rühren bei 60 bis 70° eingetropft, worauf man noch 5 Stunden bei 90 bis 95° nachrührt. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung (aus welcher hier wie in früheren Beispielen die Überchlorsäure fast quantitativ wiedergewinnbar ist) gemäß Beispiel 4, jedoch ohne Benzolzusatz, wird als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 104 Teilen = 70% der Theorie ein sek.-Dodecyl-p-chlorphenol in Form eines dicklichen Öles gewonnen, welches fungicide und baktericide Eigenschaften hat. Dieses Öl bildet die unter 11 mm bei 200 bis 225° siedende Fraktion des Destillates. Als Destillationsrückstand hinterbleibt ein Teer, der vermutlich durch Polymerisation eines Teiles des Dodecens entstanden ist.

Beispiel 8

137 Teile o-Nitrotoluol, gemischt mit 20 Teilen 70%iger Überchlorsäure, werden unter Einleiten von Propylengas bei 95 bis 105° gerührt, bis das Gewicht der Mischung

- | | | |
|---------------|-------------------|-----------------------------------|
| I. Kp_2 | bis 188° = 11 | Teile, zurückgewonnenes Naphthol, |
| II. Kp_2 | 188 - 265° = 87,5 | - zähes, rotes Harz, |
| III. Kp_3 | 269 - 316° = 39,5 | - hartes, rotes Harz, |
| IV. Rückstand | = 16 | - springhartes, dunkles Harz. |

Die Gesamtausbeute an Kondensationsprodukten beträgt 85% der Theorie.

Beispiel 11

In eine Mischung aus 144 Teilen 2-Naphthol, 25 Teilen 60%iger Überchlorsäure und 500 Teilen Dekahydronaphthalin werden 96 Teile 5-(Methylcyclohexyl)-1-methylcyclohexen-1,2 (aus 4-(Methylcyclohexyl)-2-methylcyclohexanol durch Wasserabspaltung gewonnen) langsam bei 60 bis 70° eingegrührt. Man erwärmt dann auf 100°, hält 4 Stunden auf dieser Temperatur und arbeitet in bekannter Weise auf. Die Vakuumdestillation ergibt nach Entfernung des Dekahydronaphthalins und des überschüssigen Naphthols ein in der Hitze zähflüssiges, beim Erkalten harzartig erstarrendes Kondensationsprodukt.

um 21 Teile gestiegen ist. Nach Beendigung der Reaktion wird die Überchlorsäure entfernt und das Reaktionsprodukt getrocknet. Man erhält bei der Fraktionierung nach einem Vorlauf von unverändertem Nitrotoluol ein zwischen 230 und 240° übergehendes Destillat, welches aus Isopropyl-o-nitrotoluol besteht.

Beispiel 9

148 Teile 6-Tetralol (ar.) und 130 Teile Dihydronaphthalin werden auf 60° erwärmt, worauf in das Gemisch 20 Teile 60%iger Überchlorsäure unter starkem Rühren bei 60 bis 70° eingetropft werden. Danach steigert man die Temperatur auf 90°, hält 2 bis 3 Stunden unter ständigem Rühren auf dieser Temperatur, worauf die Masse in der in Beispiel 4 geschilderten Weise aufgearbeitet wird. Die Vakuumdestillation ergibt in guter Ausbeute ein in der Kälte harzähnlich erstarrendes Kondensationsprodukt, das unter 10 mm Hg-Druck bei 240 bis 245° siedet.

Beispiel 10

72 Teile 1-Naphthol, 96 Teile Methylcyclohexen und 25 Teile 50%ige Überchlorsäure werden unter lebhaftem Rühren erwärmt, bis die Kondensation unter Selbsterwärmung einzusetzen beginnt. Nach Ablauf der mit erheblicher Temperatursteigerung verbundenen Reaktion hält man die Temperatur noch 2 Stunden auf 100°, kühlt ab, verdünnt mit 100 Teilen Benzol und arbeitet wie üblich auf. Die Vakuumdestillation ergibt folgende Fraktionen:

Beispiel 12

108 Teile Anisol werden mit 20 Teilen 60%iger Überchlorsäure bei 80° kräftig durchgerührt und 28 Teile Butylengas (aus n-Butylalkohol durch Wasserentziehung erhalten) eingeleitet, worauf abgekühlt, mit Benzol verdünnt und die Überchlorsäure, wie oben angegeben, abgetrennt wird. Man schüttelt dann die Benzollösung zur Entfernung von nebenher gebildetem Butylphenol mit verdünnter Natronlauge aus, trocknet und fraktioniert. Man erhält in guter Ausbeute eine bei 210 bis 230° siedende Fraktion, die eine Mischung von o- und p-sek.-Butylanisol darstellt.

Beispiel 13

In eine kräftig gerührte Lösung von 50 Teilen p, p'-Dioxydiphenylmethan in einer

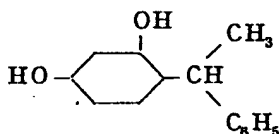
Mischung aus 102 Teilen Octahydronaphthalin und 300 Teilen Dekahydronaphthalin werden 20 Teile 70%ige Überchlorsäure bei 80° eingetropf. Nach 4stündigem Nachrühren bei 90 bis 100° wird die Überchlorsäure wie üblich entfernt und das Dekahydronaphthalin unter vermindertem Druck abdestilliert, worauf das entstandene Kondensationsprodukt als Harz zurückbleibt.

10

Beispiel 14

10 Gewichtsteile Styrol, 11 Gewichtsteile Resorcin, 10 Raumteile Eisessig und 10 Raumteile 25%ige Überchlorsäure werden gemischt, und die Mischung wird auf dem Dampfbad in einem lose verschlossenen Gefäß unter öfterem Umschütteln erwärmt. Bald setzt eine lebhaft Reaktion ein, die gegebenenfalls durch Kühlung zu mäßigen ist. Nach deren Abklingen ist das vorher oben aufschwimmende Styrol verschwunden und die Lösung in der Wärme homogen geworden. Man beläßt sie noch etwa 2 Stunden auf dem Dampfbade, leitet dann zur Vertreibung des größten Teiles der Essigsäure und geringer Mengen von Styrol Wasserdampf ein. Sodann fügt man 50 Raumteile Benzol hinzu, trennt von der wäßrigen Schicht, wäscht die Benzolschicht mit Salzwasser neutral, trocknet sie mit Chlorcalcium, treibt das Benzol ab und destilliert anschließend unter vermindertem Druck. Bei 11 mm gehen von 218 bis 231° 10,4 Teile eines wasserhellen Sirups über, der auch in der Kälte keine Neigung zum Kristallisieren zeigt. Diesem Körper vom K_{p11} 218 bis 219° kommt die Formel eines (Phenyläther)-resorcins zu und sehr wahrscheinlich die folgende Konstitution:

40



45

Das Produkt hat wertvolle baktericide Eigenschaften und kann auch als Farbstoffkomponente verwendet werden. Als Destillationsrückstand hinterbleiben 6,6 Teile eines klaren, zähen, rotgelben Harzes, vermutlich ein Di-(α -phenyläthyl)-resorcin.

50

Beispiel 15

166 Teile o-Kresoxyessigsäure werden zusammen mit 423 Teilen einer zwischen 115 und 205° siedenden, aus ungesättigten und gesättigten Anteilen bestehenden Krackbenzinfraction mit der Jodzahl 60,2 und dem mittleren Molekulargewicht 126,8 nach Zusatz von 30 Teilen 70%iger Überchlorsäure 24 Stunden bei 130° gerührt. Danach wird

60

abgekühlt und die Überchlorsäure entfernt. Die durch Kondensation der Olefine mit der o-Kresoxyessigsäure entstandenen höhermolekularen Alkylkresoxyessigsäuren werden nun durch Kochen mit verdünnter Sodalösung dem nicht in Reaktion getretenen gesättigten Benzin entzogen. Die stark schäumende Lösung wird mit überschüssiger Salzsäure gekocht, wobei die rohen Alkylkresoxyessigsäuren als zähflüssiges, schweres Öl ausfallen. Sie werden durch Vakuumdestillation gereinigt, wobei sie bei einem Druck von 2 mm Hg zwischen 185 und 225° übergehen (Analyse: Säurezahl 188,6; Verseifungszahl 194,5; Hydroxylzahl 0).

65

70

75

Beispiel 16

In einem Rührgefäß werden 324 Teile o-Kresol mit einer Mischung von 5 Teilen 40%iger Überchlorsäure und 5 Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt und auf 50° erwärmt. Zu dieser Mischung werden im Verlauf 1 Stunde 56 Teile Octen allmählich unter Umrühren gegeben, worauf zur Vervollständigung der Umsetzung noch 5 Stunden bei 90° durchgerührt wird. Den Reaktionsbeschleuniger entfernt man sodann durch Auswaschen mit Wasser oder mit einer Kochsalzlösung. Das als Kondensationsprodukt auftretende p-Isocetyl-o-kresol gewinnt man durch eine fraktionierte Destillation. Man erhält den Körper bei 11 mm Hg-Druck zwischen 155 und 165° in einer Ausbeute von über 80% der Theorie.

80

85

90

95

An Stelle der konzentrierten Salzsäure können auch gleiche Teile 84%iger Phosphorsäure oder 90%iger Schwefelsäure verwendet werden.

Beispiel 17

100

360 Gewichtsteile o-Kresol werden mit 12 Raumteilen 60%iger Überchlorsäure auf 60° erwärmt. Dann werden 60 Gewichtsteile Octadecadien (aus Oleinalkohol durch Wasserabspaltung erhalten; K_{p10} 164 bis 166°) im Verlauf von 1½ Stunden eingerührt, die Temperatur wird auf 90° gesteigert und 5 Stunden auf 90 bis 95° gehalten. Man wäscht die Reaktionsmischung mit 10%igem Salzwasser bis zur neutralen Reaktion, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und fraktioniert unter vermindertem Druck. Nachdem ein Vorlauf von unangegriffenem Kresol abdestilliert ist, gehen unter 1,3 mm Hg-Druck 15 Gewichtsteile einer gelben, zähen Flüssigkeit im Temperaturintervall 130 bis 210° über. Dann folgen bei 210 bis 290° 72 Gewichtsteile eines rötlichgelben, äußerst zähflüssigen Harzes. Als Destillationsrückstand hinterbleiben 4 Gewichtsteile dunkles, zähes Harz.

105

110

115

120

Beispiel 18

165 Gewichtsteile Resorcin werden in 600 Gewichtsteilen Dekahydronaphthalin gelöst. Zu dieser Lösung werden unter gutem Rühren 4,5 Gewichtsteile wäßrige 70%ige Überchlorsäure gegeben, und nach Erwärmen auf 60° werden 42 Gewichtsteile Hexen innerhalb 1 Stunde zutropfen gelassen. Nachdem noch weitere 2 Stunden, während denen die Temperatur auf etwa 85° gesteigert wird, reagieren gelassen wurde, wird das Reaktionsgemisch neutral gewaschen und sodann destilliert.

Das Monoisohexylresorcin destilliert bei 2 mm Hg-Druck zwischen 138 und 140° (mit einer Ausbeute von etwa 70%). An Stelle des Hexens können auch 56 Gewichtsteile Octen oder 70 Gewichtsteile Decen benutzt werden. Das Isooctylresorcin destilliert bei 2 mm Hg-Druck zwischen 149 und 151°, das Isodecylresorcin zwischen 164 und 166°.

Beispiel 19

276 Gewichtsteile Salicylsäure werden mit 415 Gewichtsteilen einer Krackbenzinfraction mit dem mittleren Molekulargewicht von 126,8 und der Jodzahl von 60,2 und 25 Gewichtsteilen 70%iger Überchlorsäure unter Rühren innerhalb 4 Stunden langsam von 60 auf 130° erhitzt und bei dieser Temperatur längere Zeit gerührt. Nach beendeter Kondensation wird die Überchlorsäure durch Waschen mit Wasser entfernt, das nicht zur Kondensation gelangte Benzin abdestilliert und die den Rückstand bildende Alkylsalicylsäure durch Destillation im Vakuum gereinigt. Man erhält ein Gemisch von Alkylsalicylsäuren, deren mittleres Molekulargewicht etwa dem einer Nonylsalicylsäure entspricht (Kp₂ 150 bis 190°).

Die Alkalisalze der Alkylsalicylsäure lösen sich klar in Wasser.

Beispiel 20

In eine Mischung von 100 Gewichtsteilen 5-Chlorsalicylsäureäthylester und 25 Gewichtsteilen Überchlorsäure (70%ig) werden in kleinen Anteilen 45 Gewichtsteile Dodecen nach und nach bei etwa 65° eingetragen. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Reaktionsmischung längere Zeit auf 95° gehalten. Aus dem Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen die Überchlorsäure abgeschieden; danach wird mit alkoholischer Natronlauge verseift und der Alkohol abdestilliert. Aus dem Salzgemisch wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure die nicht umgesetzte Chlorsalicylsäure durch Ausziehen mit kochendem Wasser entfernt. Man erhält die sek.-Dodecylchlorsalicylsäure, die aus Benzin umkristallisiert werden kann, als weiße Kristallmasse (F. 123°). Die Alkalisalze der Säure lösen sich in Wasser klar auf.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Kondensation von Kohlenwasserstoffen, die eine olefinische Doppelbindung im Molekül enthalten, mit aromatischen oder gemischt aromatisch-alicyclischen Kohlenwasserstoffen, deren Homologen oder Substitutionsprodukten in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator wasserhaltige Überchlorsäure verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator eine wasserhaltige Mischung von Überchlorsäure mit anderen Mineralsäuren verwendet.